Ueber das γ-Phenoxypropylamin.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

Erlangung der Doctorwürde

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITAT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

ZUGLEICH MIT DEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

AM

5. Januar 1891.

VON

Julius Lohmann

aus Witten.

Opponenten:

H. Neuhaus, Dr. med.
P. Blank, cand. phil.
Carl Wolff, cand. phil.

BERLIN 1892.
Buchdruckerei von C. Berg, Alte Jacobstrasse 35.

Seiner Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Zur Geschichte des Trimethylenbromids.

I. Darstellung des Trimethylenbromids bezw. -chlorobromids und -chlorids.

Im Jahre 1870 veröffentlichte E. Reboul[1]) seine ersten Versuche, welche die Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an Bromaethylen und Brompropylen zum Gegenstand haben.

Durch directe Addition zu Bromaethylen erhielt er zunächst Aethylidenbromid, bei einem zweiten Versuche jedoch Aethylenbromid und fand sehr bald, dass die Bedingungen, unter denen der eine Körper entsteht, sehr wenig von denen abweichen, unter denen der zweite auftritt.

Aehnliches fand er für Brompropylen bestätigt. Auch hier entstanden zwei Produkte durch Addition von Bromwasserstoffsäure, und zwar Propylenbromid und Trimethylenbromid, welches er als Bromwasserstoffsäureverbindung des Brompropylens anspricht.

Ersteres tritt auf, wenn man conc. wässerige bei + 6° gesättigte Bromwasserstoffsäure, letzteres, welches er übrigens zunächst als Propylidenbromid ansprach, wenn man verdünnte Bromwasserstoffsäure anwendet.

---

[1]) Reboul Compt. rend. 70. 398. Annl. 155. 29.

Bei der Addition von Jodwasserstoffsäure zu Brompropylen beobachtete Reboul[1]) Erscheinungen ähnlicher Art, mit dem Unterschiede, dass die Bildung der einen oder der anderen isomeren Verbindung weniger von der ungleichen Concentration der angewandten Säure, als von der Temperatur abzuhängen, schien.

Durch Chlorwasserstoffsäure erhielt er aus Bromaethylen nur die entsprechende Chlorwasserstoffsäureverbindung, also das Aethylidenchlorobromid

$$CH_3 . CH\,Cl\,Br .,$$

während sie mit Brompropylen nur das Propylenchlorobromid

$$CH_3 . CH\,Cl . CH_2\,Br .$$

gab.

Angeregt durch diese Arbeiten, stellte im Jahre 1871 Friedrich Géromont[2]) einige Versuche an über Allylverbindungen, bei denen ihn besonders das Verhalten von Bromwasserstoffsäure zu Allylbromid beschäftigte.

Indem er von der Ansicht ausging, dass das Radikal Allyl nicht, wie von verschiedenen Steiten angenommen wurde, eine Methylgruppe enthalte,

$$(CH_3 . CH = CH)$$

sondern dass demselben die Constitution

$$(CH_2 = CH . CH_2)$$

zukomme, erwartete er, dass analog den Ergebnissen Reboul's[3]), durch Addition von Bromwasserstoffsäure zu Allylbromid zwei Verbindungen von folgender Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\,Br \\ | \\ CH_2\,Br \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\,Br \end{array}$$

also Propylenbromid und Trimethylenbromid entstehen müssten.

In der That bildeten sich beide Bromide, als er Allylbromid mit bei 0^0 gesättigter, wässeriger Bromwasserstoffsäure

---

[1]) Reboul Ann. 155. 212.
[2]) Géromont. Ann. 158. 369. B. d. D. chm. G. 17. 548.
[3]) Reboul. Compt. rend. 74. 614,

in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzte; sie liessen sich durch fraktionierte Destillation trennen. Ausser durch die verschiedenen Siedetemperaturen — ersteres siedet bei 141°, letzteres bei 164° — unterschieden sie sich durch ihr Verhalten zu alkoholischem Kali, durch welches Propylenbromid in Allylen

$$CH_3 - C \equiv CH.$$

Trimethylenbromid in Allylaethyläther

$$CH_2 = CH - CH_2 . OC_2 H_5$$

übergeführt wurde.

Kurze Zeit darauf veröffentlichte Reboul [1]) Untersuchungen, deren Ergebnisse mit denjenigen Géromonts völlig übereinstimmen.

Da nun die Ausbeute an Trimethylenbromid — Bromhydrat des Allylbromids — nur gering war, so versuchte er es, gestützt auf seine früheren Arbeiten, durch Erhitzen des Allylbromids mit schwächerer Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigter Säure, welche mit einem Drittel ihres Volumens Wasser verdünnt war) im Einschlussrohr im Wasserbade zu erhalten. Diesmal war das Resultat indessen noch schlechter; denn der grösste Teil des Allylbromids war unverändert geblieben, und es hatte sich aus dem geringen Teil, der überhaupt in Reaktion getreten war, wesentlich Propylenbromid neben wenig Trimethylenbromid gebildet.

Fast durch Zufall fand er dann eine Methode, nach welcher nur Trimethylenbromid und kein Propylenbromid entstand, als er nämlich Bromwasserstoffsäure in durch Wasser gekühlten Allylalkohol bis zur vollständigen Sättigung einleitete; aus dem Reaktionsprodukt erhielt er bei der Destillation zunächst Allylbromid (70—71°) und später Trimethylenbromid, allerdings in sehr geringer Menge. Jedenfalls gestattete die grosse Siedepunktsdifferenz der beiden Produkte eine leichtere Reinigung des Trimethylenbromids.

---

[1]) Reboul. Compt. rend. 74. 614.

Ein Jahr später, 1873, verliess Reboul[1]) jedoch dies Verfahren und gab demjenigen von Géromont den Vorzug, als er sich gelegentlich der Darstellung einer grösseren Menge des Bromkörpers von der Zweckmässigkeit derselben überzeugte.

Als nun aber das Trimethylenbromid als Ausgangspunkt für eine ganze Reihe von Derivaten erhöhtes Interesse in Anspruch zu nehmen begann, griff Erlenmeyer[2]) in Gemeinschaft mit A. Kaysser im Jahre 1878 noch einmal auf die Géromont'sche Untersuchung zurück, um eine möglichst zweckmässige und vor allen Dingen ergiebige Methode zur Darstellung des Trimethylenbromids auszuarbeiten.

Seine Versuche zur Reindarstellung nach dem Reboul'schen Verfahren waren nämlich ohne Erfolg geblieben. Er hatte durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure im Allylalkohol kein Trimethylenbromid erhalten.

Nunmehr destillirte er trockenes Allylbromid wiederholt in einem Strome von trockener Bromwasserstoffsäure. Dies Verfahren war scheinbar gut, erwies sich jedoch nachher infolge der Versuche von Fräulein Lermontoff[3]) als nicht genügend klargelegt.

Diese gab ein neues Verfahren an, bei dem bis zu zwei Drittel des angewandten Allylbromids in Trimethylenbromid übergeführt wurden. Sie sättigte zu diesem Zweck Allylbromid bei — 10 bis — 15° mit trockener Bromwasserstoffsäure und erhitzte dann 24 Stunden lang auf 165—170°. Durch wiederholtes Sättigen mit Bromwasserstoffsäure und Wiedererhitzen konnte sie nach diesem Verfahren eine völlige Umwandlung in Trimethylenbromid erzielen. Da die Versuche in Glasgefässen angestellt wurden, liess sich angesichts des hohen Druckes die Temperatur leider nicht noch höher steigern, sonst wären die geringen Beimengungen von Pro-

[1]) Reboul. Compt. rend. 76. 1270.
[2]) Erlenmeyer. Ann. (182, 358.) 197. 169.
[3]) Lermontoff. Ann. 182. 358.

pylenbromid vermieden worden, denn die Menge des Propylenbromids fiel nachweislich mit steigender Temperatur.

Infolge dieser Angaben, welche mit seinen Erfahrungen nicht im Einklang standen, unterzog Erlenmeyer seine Darstellungsmethode einer genauen Prüfung. Er führte nämlich die wiederholten Destillationen von trockener rauchender Bromwasserstoffsäure mit Allylbromid nicht, wie Fräulein Lermontoff, unmittelbar nach einander aus, sondern liess das Destillat nach jeder Destillation einige Stunden oder sogar über Nacht in dem mit Bromwasserstoffsäure noch gefüllten Apparat bei Zimmertemperatur stehen. Bei dieser Versuchsanordnung wirkte natürlich nicht nur die in dem Allylbromid gelöste, sondern auch die noch in dem Apparat vorhandene gasförmige Bromwasserstoffsäure länger, als bei der Destillation auf das Allylbromid ein. Dieses für die Ausbeute an Trimethylenbromid höchst wichtige Moment hatte Erlenmeyer bei seinen früheren Versuchen nicht beachtet, also auch in der Beschreibung nicht erwähnt.

Gleichzeitig drängte sich ihm aber nach dieser Erfahrung die Vermuthung auf, dass die Destillation ganz überflüssig sei, dass es sich vielmehr wesentlich darum handele, eine möglichst grosse Menge von Bromwasserstoffsäure mit dem Allylbromid bei 20—38° eine bestimmte Zeit lang in Berührung zu lassen. Ein Versuch[1]) bestätigte diese Voraussicht: es wurden aus 76 gr Allylbromid 55 gr Trimethylenbromid ohne Beimengung von Propylenbromid erhalten. Der Rest von Allylbromid war von der entweichenden Bromwasserstoffsäure fortgeführt worden.

Da nun bei der Lermontoff'schen Methode ein Verlust durch Verflüchtigung nicht stattfindet, so versuchte Erlenmeyer das Prinzip der Methode nutzbar zu machen Die Resultate die er bei der Nachprüfung der Lermontoff'schen Vorschrift erzielte, wichen jedoch erheblich von den Angaben Fräulein Lermontoffs ab: das Gelingen des Versuchs unter den Händen

[1]) Erlenmeyer. Ann. 197. 176.

Lermontoffs war nach ihm nur durch die Annahme zu erklären, dass Lermontoff so grosse Glasgefässe angewandt hätte, dass nach der Sättigung des Allylbromids mit Bromwasserstoffsäure auch der über der Flüssigkeit befindliche Raum des Gefässes noch eine beträchtliche Menge von Bromwasserstoffsäure enthielt, und dass durch diesen Ueberschuss an Bromwasserstoffsäure eben die Bildung von Trimethylenbromid begünstigt worden wäre.

Nach wiederholten neuen Versuchen, die wesentlich Modifikationen der vorher beschriebenen Sättigungsmethode waren, und Controllversuchen auf die Angaben von Reboul[1]) und Bogomolez[2]), gelangte er schliesslich zu folgendem Resultat: Die Erhaltung eines möglichst grossen Ueberschusses von trockenem Bromwasserstoffgas gegenüber trockenem Allylbromid[3]) bis zur Beendigung der Reaktion bei einer Temperatur von 30 — 40° ist die vorteilhafteste Bedingung für die Bildung von Trimethylenbromid.

Je verdünnter die einwirkende Bromwasserstoffsäure, sei es durch Wasser oder durch schon gebildetes Trimethylenbromid, ist, desto mehr Propylenbromid wird, und zwar bei niederen Temperaturen langsam, bei höheren sehr schnell, gebildet.

Hierzu bemerkte Roth[4]) dass die Gegenwart von geringen Mengen Wasser für die gewünschte Reaktion nicht nur vorteilhaft, ja sogar notwendig sei, weil die beiden Componenten in ganz trockenem Zustande überhaupt nicht auf einander einwirkten.

Das Trimethylenchlorid kann nicht auf demselben Wege erhalten werden, wie das Trimethylenbromid. Durch Behandeln von Allylchlorid mit Salzsäure entsteht nämlich nur Propylenchlorid. Reboul[5]) verfuhr vielmehr zu seiner Dar-

[1]) Reboul. Ann. chim. phys. V. 14. 470.

[2]) Bogomolez. B. d. D. chem. G. 11. 1257,

[3]) Erlenmeyer. Ann. 197. 184.

[4]) Roth. B. d. D. chem. G. 14. 352. S. a. Lermontoff. Ann. 182. 360.

[5]) Reboul. Ann. chim. phys. V. 14. 461.

stellung in der Weise, dass er Trimethylenbromid mit Quecksilberchlorid während 15 Stunden im Einschlussrohr auf 160° erhitzte. Vorher hatte er versucht, Trimethylenbromid mit Quecksilberchlorid durch 10-stündiges Kochen am Rückflusskühler umzusetzen. Der Austausch des Broms durch Chlor war aber hier nur unvollständig gewesen.

Durch eine dritte Methode, Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in normales Propylenglykol erhielt er die beiden Dichlorpropane, Trimethylenchlorid und Propylenchlorid, welche durch fraktionierte Destillation rein erhalten werden konnten.

Trimethylenchlorid wurde von Reboul auch auf die Weise erhalten, dass er Trimethylenglykol in der Kälte mit Salzsäuregas sättigte und im Einschlussrohr 5—6 Stunden lang einer Temperatur von 100° aussetzte. Hierauf wurde der Inhalt des Rohres noch einmal mit Salzsäuregas gesättigt und wieder längere Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten waren zwei Schichten entstanden, von denen die untere hauptsächlich aus Trimethylenchlorid, die obere hingegen aus Trimethylenglykolchlorhydrin bestand.

Freund[1]) modifizierte die Methode zur Darstellung aus symmetrischem Propylglykol dahin, dass er das mit Salzsäuregas gesättigte Glykol mit dem doppelten Volum rauchender Salzsäure vermischte und in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden im Wasserbade erhitzte. Das entstandene Dichlorid wurde durch Schütteln mit rauchender Salzsäure von unverändertem Glykol und von gleichzeitig gebildetem Glykolchlorhydrin befreit.

Trimethylenjodid konnte auf ähnliche Weise von Freund[2]) erhalten werden. Das trockene Trimethylenglykol wurde jedoch zunächst mit dem gleichen Volum wässeriger, destillierter Jodwasserstoffsäure versetzt, dann mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure gesättigt und in einem zugeschmolzenen Rohr einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Das Trimethylenjodid ist

---

[1]) Freund. Wien. Montsh. 2. 638.
[2]) Freund. Wien. Montsh. 2. 640.

eine bei 227° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, destilliert aber im luftverdünnten Raume unzersetzt.

Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in Trimethylenglykol hatte Freund, ebenso wie beim Einleiten von Bromwasserstoffgas, eine krystallinische Verbindung von unbekannter Constitution erhalten. Er vermuthete, dass dieselbe ein Additionsprodukt von Trimethylenglykol und Jod- oder Bromwasserstoffsäure sei.

Trimethylenchlorobromid wurde zuerst von Reboul[1]) durch Einschliessen von Allylchlorid mit gesättigter, wässeriger Bromwasserstoffsäure und achtstündiges Erhitzen auf 100° dargestellt, und durch fraktionierte Destillation in reinem Zustande gewonnen. Bei dieser Darstellungsmethode bildete sich nebenbei in geringer Menge Propylenchlorobromid.

Eine andere Bildungsweise des Trimethylenchlorobromids fand Reboul[2]), als er Trimethylenbromid mit einer zur doppelten Umsetzung nicht ausreichenden Menge von Quecksilberchlorid erhitzte, oder indem er die Einwirkung dieser beiden Reagentien auf einander vor Beendignng der Reaktion unterbrach.

Trimethylenchlorojodid und Trimethylenbromojodid sind bis jetzt nicht dargestellt.

II. Umsetzungen des Trimethylenbromids.

In Folgendem will ich versuchen, die vom Trimethylenbromid durch direkte Umsetzung sich herleitenden Derivate kurz zu beschreiben.

Betrachten wir also zuerst das Verhalten des Trimethylenbromids zu alkoholischem Kali[3]). Dasselbe entzieht, wie zu erwarten, zunächst Bromwasserstoff unter Bildung von Allylbromid. Letzteres geht, indem es ein zweites Molekül Bromwasserstoffsäure verliert in Allylaethylaether

---

[1]) Reboul. Ann. chim. phys. V. 14. 487.
[2]) Reboul. Ann. chim. phys. V. 14. 488.
[3]) Reboul. B. d. D. ch. G. 5. 219 und 6. 681.

$$CH_2 = CH - CH_2 . OC_2H_5$$

über, während Propylenbromid durch alkoholische Kalilauge in Allylen

$$CH_3 - C \equiv CH$$

verwandelt wird.

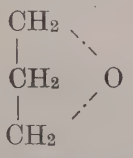
Feuchtes Silberoxyd, ebenso wie Kalilauge, entzieht dem Trimethylenbromid die beiden Bromatome unter Einführung zweier Hydroxylgruppen. Beilstein und Wiegand[1]) erhielten auf diesem Wege Trimethylenglykol. Aus Propylenbromid konnten sie nicht das entsprechende Glykol darstellen.

Auf einem andern Wege gelangte Reboul[2]) zu der Dihydroxylverbindung des Trimethylens. Er führte Trimethylenbromid durch Kaliumacetat in Trimethylenessigester und diesen durch Behandeln mit Kalilauge in Glykol über, welches Niederrist[3]) durch 18stündiges Kochen mit der 30—35fachen Menge Wassers direkt aus dem Bromid gewann.

Nach Reboul[4]) kann das Glykol durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in das Trimethylenchlorhydrin

$$CH_2 Cl - CH_2 - CH_2 . OH$$

und dieses durch Kalilauge in Trimethylenoxyd[5])



verwandelt werden.

Durch Cyankalium erhielt Frühling[6]) aus Trimethylenchlorhydrin das entsprechende Cyanhydrin:

$$CH_2 . CN - CH_2 - CH_2 . OH .$$

---

[1]) Beilstein und Wiegand. B. d. D. ch. G. 15.I. 1497.

[2]) Reboul. Ann. chim. phys. V. 14. 491.

[3]) Niederrist. Wien. Montsh. 3. 838—849. — B. d. D. ch. G. 16.I. 393.

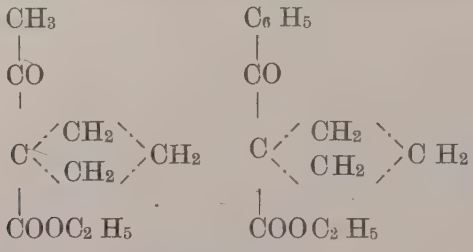
[4]) Reboul. Ann. chim. phys. V. 14. 495.

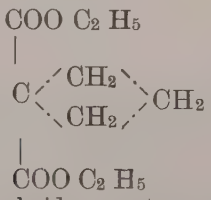
[5]) Reboul. Ann. chim. phys. V. 14. 496. — B. d. D. ch. G. 7. 1448.

[6]) Frühling. Wien. Montsh. 3. 696—704. — B. d. D. ch. G. 15.I. 2126.

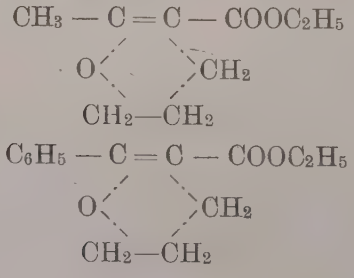
Dieselbe Wirkung wie Kaliumacetat übt Silberacetat[1]). Man kann überhaupt durch entsprechende Reaktionsmittel jedes beliebige Säure- oder Alkoholradikal den beiden Bromatomen des Trimethylenbromids substituieren.

Hervorzuheben sind hier die durch Einwirkung von Natracetessigester, Natriumbenzoylessigester und Natriummalonsäureester durch Perkin[2]) dargestellten Ester der Acetotetramethylen- und Benzoyltetramethylencarbonsäuren und des neutralen Esters der Tetramethylendicarbonsäure, welchen anfangs folgende Constitution erteilt worden ist:





Später sind die beiden erstgenannten Körper, da sie sich gegen Phenylhydrazin nicht nach Art der Ketone verhielten, in anderer Weise und zwar, wie folgt, formuliert worden.



[1]) Reboul. Ann. chim. phys. V. 14. 497. Géromont. B. d. D. ch. G. 4. 550.
[2]) Perkin. B. d. D. ch. G. 12. II. 1793.

Mit Natriumsulfid gewann Mansfeld[1]) aus Trimethylenbromid Trimethylensulfid. Diese Verbindung besitzt jedoch nicht die Formel

$$C_3 H_6 : S,$$

sondern

$$3 (C_3 H_6 S),$$

analog dem Methylensulfid, welches nach von Hofmann

$$(CH_2 S)_3$$

ist.

Durch Erwärmen von Trimethylenbromid mit sekundärem Alkalisulfit wird nach Monari[2]) trimethylendisulfonsaures Natrium,

$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, SO_3\, Na \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \,.\, SO_3 \,.\, Na \end{array}$$

und durch Amoniumsulfit nach Hemilian[3]) das entsprechende Amoniumsalz gebildet.

Monari beobachtete bei seinen Versuchen, dass die Bromatome des Trimethylenbromids viel leichter austauschbar seien, als die des Propylenbromids. Eine intermediäre Halogensulfosäure hat er bei seinen Versuchen nicht erhalten.

Dagegen gelang es unter Anwendung von Cyankalium entweder beide Bromatome oder nur eines gegen die Cyangruppe auszutauschen, so hat Reboul[4]) das Trimethylendicyanid, Gabriel[5]) das Brompropylcyanid erhalten.

Durch Behandeln von einem Molekül Trimethylenbromid mit 2 Molekülen Rhodankalium oder Selencyankalium entstanden bei den Versuchen Hagelbergs[6]) Trimethylenrhodanid und Trimethylenselencyanid.

---

[1]) Mansfeld. B. d. D. ch. G. 19.I. 698.
[2]) Monari. B. d. D. ch. G. 18.I. 1345.
[3]) Hemelian. B. d. D. chem. G. 6. 542.
[4]) Reboul. B. d. D. ch. G. 9. 640. Ann. chim. phys. V. 14. 501.
[5]) Gabriel. B. d. D. ch. G. 22.II. 3336; 23.I. 4771.
[6]) Hagelberg. B. d. D. ch. G. 23.I. 1083, 1086, 1091.

$$CNS . CH_2 — CH_2 — CH_2 . SCN$$
$$CNSe . CH_2 — CH_2 — CH_2 . SeCN.$$

Sein Versuch, nur ein Bromatom gegen SCN auszuwechseln, war ohne Erfolg; es entstand hierbei hauptsächlich Trimethylenrhodanid und etwas Allylsenföl. Die Bildung ist wohl dadurch zu erklären, dass zunächst in der That Brompropylrhodanid entsteht, letzteres aber wieder in Bromwasserstoffsäure und Allylrhodanid zerfällt, welches sich bekanntlich in Allylsenföl umlagert.

Aus einem Molekül Trimethylenbromid und zwei Molekülen Kaliumsulfhydrat erhielt Hagelberg[1]) Trimethylensulfhydrat. Ferner gelangte er durch Einwirkung von Merkaptan[2]) auf Trimethylenbromid bei Gegenwart von Natriumalkoholat zu Trimethylendiaethylsulfid

$$C_2 H_5 S . CH_2 — CH_2 — CH_2 . S C_2 H_5.$$

Aus diesem erhielt er durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in schwefelsaurer Lösung das Trimethylendiaethylsulfon

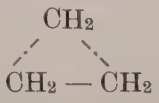
$$\begin{array}{l} CH_2 . SO_2 . C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 . SO_2 . C_2H_5. \end{array}$$

Letzteres stellte Otto[3]) durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung auf Trimethylenbromid dar. Es zeigte sich hier wieder, dass das Trimethylenbromid reaktionsfähiger war, als das Propylenbromid.

Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Trimethylenbromid suchte schon Reboul[4]) die Darstellung eines isomeren Propylens zu ermöglichen. Er erreichte jedoch nicht das gewünschte Resultat. Freund[5]) griff die Versuche Rebouls

[1]) Hagelberg. B. d. D. ch. G. 23.II. 1085.
[2]) Hagelberg. B. d. D. ch. G. 23.II. 3234.
[3]) Otto. B. d. D. ch. G. 13. 1272.
[4]) Reboul. Compt. rend. 78. 1775.
[5]) Freund. Wien. Montsh. 3. 626.

wieder auf und es gelang ihm, durch Modifikation derselben das Trimethylen darzustellen.



Durch Rückverwandlung in Trimethylenbromid und Ueberführung in normales Propyljodid unter dem Einfluss von Brom- und Jodwasserstoffsäure wurde die Nichtidentität des Trimethylens mit dem gewöhnlichen Propylen erwiesen.

Einen ähnlichen, aber erfolglosen Vensuch hatte acht Jahre früher Sebanejeff[1]) mit metallischem Zink gemacht, wobei er Propylen erhielt.

Im Jahre 1887 gelang es Gustavson[2]), eine Umlagerung des Trimethylenbromids in Propylenbromid zu bewirken. Er erreichte die Umsetzung durch Einschliessen von Bromaluminium mit Trimethylenbromid, im Verhältniss von 1 zu 10, in ein Glasrohr und zwölfstündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur.

Wie die meisten Halogenalkyle der Fettreihe, so erleidet auch Trimethylenbromid durch alkoholisches Ammoniak beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren eine Veränderung, und zwar tritt dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur nach 4—5 Stunden ein. Die Versuche, welche Niederrist[3]) nach den von Hofmann'schen Vorschriften anstellte, führten zu keinem befriedigenden Resultat. Er erhielt durch gegenseitige Einwirkung der erwähnten beiden Reagentien eine Salzmasse, in der Bromammonium, ein amorpher, in Wasser unlöslicher Körper und die in Alkohol sehr schwer, in Wasser sehr leicht löslichen Bromhydrate nicht flüchtiger Basen enthalten waren. Letztere bildeten mit Bromkadmium und Goldbromid schwer lösliche Doppelsalze, und durch Kalilauge konnte aus diesen ein Gemenge der freien Basen abgeschieden werden. Die Eigenschaften des amorphen, in Wasser unlöslichen Körpers

---

[1]) Sebanejeff. B. d. D. ch. G. 9. 1810.
[2]) Gustavson. B. d. D. ch. G. 20.III. 707.
[3]) Niederrist. Wien. Montsh. 3. 842.

erinnerten an die durch von Hofmann[1]) bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethylenbromid erhaltene Substanz, die letzterer als „Verbindungen eines und desselben Aethylenderivates des Ammoniaks — des Tetraaethylentriamins — mit mehr oder weniger Bromwasserstoffsäure“ anspricht. Die Analyse wiederlegte jedoch die Annahme dass hier eine analog konstituirte Verbindung vorliege.

Glücklicher als Niederrist waren E. Fischer und Koch[2]), welche das Trimethylendiamin nach der von Hofmann'schen Methode leicht gewannen und nur als Nebenprodukt die kompliziert zusammengesetzten Basen beobachteten. Dieselben Resultate erzielten Lellmann und Würthner[3]).

Ebenso wie mit Ammoniak vereinigt sich Trimethylenbromid auch mit Aminen. Hanssen[4]) erhielt durch Einwirkung von Anilin Trimethylendiphenyldiamin

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5. \end{array}$$

Schliesslich seien einige Umsetzungen des Trimethylenbromids erwähnt, welche untersucht worden sind bei der Ausarbeitung des Gabriel'schen Phtalimidverfahrens zur Darstellung primaerer Amine.

Durch Einwirkung von 2 Molekülen Phtalimidkalium auf 1 Molekül Trimethylenbromid stellten Gabriel und Weiner[5]) zunächst das Trimethylendiphtalimid dar.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot N(CO)_2 : C_6H_4 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot N(CO)_2 : C_6H_4. \end{array}$$

---

[1]) von Hofmann. B. d. D. ch. G. 3. 762.
[2]) E. Fischer und Koch. B. d. D. ch. G. 17. II. 1799.
[3]) Lellmann und Würthner. B. d. D. ch. G. 18. III. 325.
[4]) Hanssen. B. d. D. ch. G. 20. I. 781.
[5]) Gabriel und Weiner. B. d. D. ch. G. 21. II. 2669.

Ebenso gelang es ihnen durch Abänderung der Mengenverhältnisse nur 1 Bromatom auszutauschen, d. h. das Brompropylphtalimid zu erhalten.[1])

Durch Kochen mit Kalilauge geht die Diphtalimidverbindung in Trimethylendiphtalaminsäure[2]) über,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH \end{array}$$

und diese durch Kochen mit concentrierter Salzsäure unter Abspaltung von Phtalsäure in Trimethylendiamin.

Zu letzterem gelangt man auch direkt durch Erhitzen der Diphtalylverbindung mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr auf 180—200°.

Derselbe Prozess lässt sich mit Brompropylphtalimid und Bromwasserstoffsäure vornehmen, wobei das Bromhydrat des γ-Brompropylamins

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr \end{array}$$

entsteht.

Ein eigentümliches Verhalten des Brompropylphtalimids beobachtete Gabriel bei seiner Synthese der γ-Amidobuttersäure. Er fand nämlich, dass sich das Bromatom weder mit Hülfe von Cyankalium, noch von Quecksilbercyanid durch die Cyangruppe ersetzen liess. Es gelang ihm aber, als er die Substitution der beiden Bromatome des Trimethylenbromids, in umgekehrter Reihenfolge vornahm, also zuerst durch die CN-gruppe und dann durch den Phtalylrest, zu dem erwarteten γ-Cyanpropylphtalimid[3]) zu gelangen:

$$CN \cdot CH_2 — CH_2 — CH_2 \cdot N(CO)_2 : C_6H_4.$$

---

[1]) Gabriel und Weiner. B. d. D. ch. G. 21.II. 2671.
[2]) „ „ „ „ „ „ „ „ 21.II. 2670.
[3]) Gabriel. B. d. D. ch. G. 22. II. 3336.

Durch Behandeln des Brompropylphtalimids mit concentrierter Schwefelsäure[1]) wird nach folgender Gleichung

$$Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO)_2 C_6H_4 + 3H_2O =$$
$$OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + HBr + C_6H_4 (CO_2H)_2$$

eine Oxybase, das γ-Oxypropylamin gewonnen.

Von den Aethern der Oxybasen, welche durch Ersetzung des Hydroxyls gegen ein Alkoholradikal entstehen können, kennt man bis jetzt nur solche, bei denen der eingetretene Rest der aromatischen Reihe angehört.

So hat Schmidt[2]) das Phenoxäthylamin dargestellt, indem er auf Aethylenbromid zunächst Natriumphenolat einwirken liess, und das zweite Bromatom nach dem Gabriel'schen Verfahren gegen die NH_2-Gruppe vertauschte.

Derselben Methode bediente sich Schreiber[3]) zur Darstellung des p-Kresoxäthylamins

$$CH_3 C_6 H_4 O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. S. Gabriel habe ich es unternommen, die Reihe dieser Oxybasen zu vermehren, indem ich das dem Schmidt'schen Phenoxäthylamin homologe γ-Phenoxypropylamin darstellte. An diese Versuche knüpfen sich einige Beobachtungen über das Verhalten des γ-Brompropylphenylaethers, welche weiter unten mitgetheilt werden.

---

[1]) Gabriel. B. d. D. ch. G. 21.II. 2672.
[2]) Schmidt. B. d. D. ch. G. 22.II. 3256.
[3]) Schreiber. B. d. D. ch. G. 24.I. 189.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung, Derivate und Salze des γ-Phenoxypropylamins.

1. Darstellung des γ-Brompropylphenylaethers.

Gestützt auf die Beobachtungen von Schreiber bei der Bereitung des Bromaethylkresolaethers, richtete ich mein Bestreben zunächst dahin, bei der Darstellung des Brompropylphenylaethers eine Bildung von Trimethylenglykoldiphenylaether möglichst zu vermeiden.

Ich löste zu dem Zwecke 3 gr Natrium in 80—100 ccm abs. Alkohol auf, gab dann 13 gr Phenol und fügte darauf 100 gr Trimethylenbromid, d. h. das 3—4fache der berechneten Menge, hinzu. Diese Mischung wurde ungefähr 4 Stunden in einem Kolben auf dem Wasserbade am Rückflusskühler im Sieden erhalten, wobei sich Bromnatrium reichlich abschied. Darauf destillierte man den Alkohol, welcher einen Teil des überschüssigen Trimethylenbromids mit fortreisst, aus dem Wasserbade ab und leitete durch den im Kolben befindlichen Rest so lange Wasserdampf, als ein Oel überging. Letzteres besteht aus unangegriffenem Trimethylenbromid, Phenol und Brompropylphenylaether. Das Destillat wurde im Scheidetrichter mit Aether ausgezogen, das nach Verdampfung des Aethers erhaltene Oel zunächst zur Entfernung des Phenols mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, und schliesslich wurde durch fraktionierte Destillation das Trimethylenbromid von dem Brompropylphenylaether getrennt.

Bei dieser Operation hatte sich, ähnlich wie bei den entsprechenden Versuchen Schreibers, gar kein Trimethylenglykoldiphenylaether gebildet. Die Ausbeute an Brompropylphenylaether betrug 46 pCt. der theoretischen.

Ich suchte nun, mein Ausgangsmaterial mit einem geringeren Ueberschuss von Trimethylenbromid darzustellen.

Ich verwandte zu dem Ende 30 gr Natriumphenolat und 82 gr Trimethylenbromid, d. h. das $1^1/_2$ fache der berechneten Menge. Beim Durchleiten von Wasserdampf durch das nach 4stündigem Sieden erhaltene Produkt blieb nun ein braungefärbtes Oel im Kolben zurück, welches nach dem Erkalten sehr bald erstarrte und durch die Analyse als Trimethylenglykoldiphenylaether erkannt wurde.

Die Ausbeute an Brompropylphenylaether betrug jetzt ungefähr 40 pCt. der theoretischen, war also nur unbeträchtlich geringer, als zuvor. Infolge dieses günstigen Resultates und im Hinblick auf den hohen Preis des Trimethylenbromids habe ich deshalb späterhin nach letzterem Verfahren gearbeitet.

γ-Brompropylphenylaether

$C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.Br$.

geht zwischen 246—256° unter leichter Zersetzung als schwachbraun gefärbtes Oel von aromatischem Geruch über. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in fast allen andern Lösungsmitteln.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2934 gr Substanz lieferten 0,1428 gr Ag.

Berechnet für $C_9H_{11}OBr$:	Gefunden:
Br = 37,20	36,10 pCt.

Die Analyse zeigte also, dass die Substanz nur annähernd rein ist. Für meine in Folgendem beschriebenen Versuche genügte jedoch das so bereitete Material vollständig.

Trimethylenglykoldiphenylaether.

Dieser als Nebenprodukt gewonnene Körper ging, wie schon erwähnt, nicht mit Wasserdämpfen über. Er wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Die weissglänzenden Blättchen

schmelzen bei 61° und sind in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme des Wassers.

Die Analyse ergab folgende, auf

$$C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.OC_6H_5$$

stimmende Zahlen:

0.1896 gr Substanz lieferten 0,5509 gr CO_2 und 0,1242 gr H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C = 78,94	79,27 pCt.
H = 7,02	7,27 pCt.

2. Brompropylphenylaether und Phtalimidkalium.

Indem ich mich des Gabriel'schen Phtalimidverfahrens bediente, versuchte ich das Bromatom des γ-Brompropylphenylaethers durch die NH_2-Gruppe zu ersetzen.

Ungefähr gleiche Gewichtsmengen von Brompropylphenylaether und Phtalimidkalium (die Molekulargewichte sind 215 und 186) werden mit einander möglichst innig vermengt und etwa eine Stunde lang im Oelbad auf 220° unter häufigem Umrühren erhitzt. Das Reaktionsprodukt, nach dem Erkalten eine harte braune Masse, wird längere Zeit zur Entfernung des gebildeten Bromkaliums mit Wasser ausgekocht. Beim Erhitzen des eben erwähnten Gemenges scheinen sich kleine Mengen des Bromkörpers unter Bildung von Bromwasserstoffsäure zu zersetzen, welch letztere einen Teil des Phtalimidkaliums in Phtalimid überführt. Die geringen beigemischten Mengen des letzteren werden der feingepulverten Substanz mit kalter Natronlauge entzogen. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird das so erhaltene γ-Phenoxypropylphtalimid

$$C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2:N(CO)_2:C_6H_4$$

in Alkohol gelöst, aus welchem es in nadelförmigen, schwachgelb gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 88° ausfällt, die in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, leicht löslich sind.

Die Ausbeute betrug 80% der Theorie.

Die Analyse ergab:

I. 0,1882 gr Substanz lieferten 0,4987 gr CO_2 und 0,0955 gr H_2O.

II. 0,1988 gr Substanz lieferten bei 14° und 760 mm Barometerstand 8,5 cm Stickstoff.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3N$:	Gefunden: I.	II.
C = 72,59	72,26 pCt.	
H = 5,34	5,63 pCt.	
N = 4,98		5,03 pCt.

a. Phenoxypropylphtalimid und Kalilauge.

Die Phtalylverbindung wird mit verdünnter Kalilauge bis zur vollständigen Lösung erhitzt und diese in viel kaltes Wasser gegossen. Es hat sich hierbei das lösliche Kaliumsalz der Phenoxypropylphtalaminsäure gebildet. Durch Zusatz von Salzsäure zu der Lösung bis zur sauren Reaktion trübt sich die Flüssigkeit unter Bildung einer weissen Emulsion, die sich aber sehr schnell zu einem dicken, flockigen, weissen Niederschlage verdichtet und aus Phenoxypropylphtalaminsäure

$C_6H_5O . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NHCO . C_6H_4 . COOH$

besteht.

Durch wiederholtes Lösen derselben in Ammoniak, Filtrieren, Verdünnen des Filtrats mit Wasser und Wiederausfällen mit Salzsäure erhält man die Säure als weisses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 134°.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,1852 gr Substanz ergaben 0,4637 gr CO_2 und 0,1000 gr H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_4N$:	Gefunden:
C = 68,22	68,30 pCt.
H = 5,68	5,99 pCt.

Der Körper ist in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Alkohols unlöslich. Die Ausbeute entspricht der Theorie.

Zur Darstellung des Silbersalzes der Säure wurde ein Teil derselben in Amoniak gelöst, und aus der Lösung das

überschüssige Amoniak durch Kochen verjagt. Hierbei trat schon, ehe das Amoniak gänzlich entschwunden war, eine Trübung ein, die sich bald zu einem flockigen Niederschlag verdichtete und aus Phenoxypropylphtalimid bestand. Eine solche Rückbildung des Imids aus der Aminsäure ist mehrfach[1]) bei analogen Operationen beobachtet worden. Eine neutrale Lösung der Säure in Ammoniak giebt durch Silbernitrat das Silbersalz der Phenoxypropylphtalaminsäure als gallertartigen Niederschlag, der beim Erwärmen sich zu einem weissen, krystallinischen Brei zusammenzieht und in trockenem Zustande sich allmählich unter Zersetzung dunkel färbt.

Die Analyse lieferte bei 0,2651 gr angewandter Substanz 0,0704 gr Ag.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4NAg$	Gefunden
Ag = 26,60	26,55 pCt.

b. Phenoxypropylphtalaminsäure und Salzsäure.

Durch ungefähr einstündiges Kochen der Aminsäure mit der 5 — 6 fachen Menge concentrierter Salzsäure auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhält man, unter Abspaltung von Phtalsäure, Phenoxypropylaminchlorhydrat. Ein kleiner Teil der Aminsäure wird hierbei in Phenoxypropylphtalimid zurückverwandelt, welches zugleich mit der Phtalsäure abfiltrirt und alsdann durch Waschen mit Ammoniak von letzterer befreit werden kann. Die filtrierte Lösung des Chlorhydrates wird zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederholt mit wenig Wasser aufgenommen, filtriert und wieder eingedampft, bis beim Lösen desselben in Wasser sich keine Phtalsäure mehr ausscheidet. Salzsaures γ-Phenoxypropylamin

$$(C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2\,NH_2)\,HCl$$

bleibt dabei schliesslich als gelbliche Masse zurück, die aus abs. Alkohol in glänzenden, schwach gelbgefärbten Blättchen krystallisiert. Schmelzpunkt 168 °.

Aus 30 gr Aminsäure erhielt ich ungefähr 10 gr Phenoxypropylaminchlorhydrat und 8 gr Phenoxypropylphtalimid.

[1]) Gabriel B. d. D. chm. G. 22. 2226.
Schmidt B. d. D. chm. G. 22. 3256.

c. Salze des Phenoxypropylamins.

Das Chlorhydrat ist ein in Eisessig, Alkohol und Wasser leicht lösliches Salz.

Die Analyse ergab:

0,2103 gr Substanz lieferten 0,1627 gr AgCl.

Berechnet für $C_9H_{14}ONCl$	Gefunden
Cl = 18,93	19,12 pCt.

Aus dem Chlorhydrat wurden ein Platindoppelsalz und ein Pikrat dargestellt.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 134°. Es ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich.

Die Analyse ergab für:

$C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2, OH(NO_2)_3C_6H_2$

0,1890 gr Substanz lieferten bei einem Barometerdruck von 772 mm und einer Temperatur von 17° 23,7 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_8N_4$	Gefunden
N = 14,73	14,84 pCt.

Das Platindoppelsalz krystallisiert aus Wasser in gelben Nadeln, die sich bei einer Temperatur von 208° zersetzen.

Analyse des Chloroplatinats:

$[(C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)HCl]_2 PtCl_4$

0,3944 gr Substanz lieferten 0,1082 gr Pt.

Berechnet für $C_{18}H_{28}O_2N_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt = 27,31	27,43 pCt.

Es ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich.

d. γ-Phenoxypropylamin.

Eine möglichst concentrierte Lösung des salzsauren Salzes in Wasser wurde in einem kleinen Scheidetrichter mit festem Kaliumhydroxyd behandelt. Es schied sich sogleich eine dunkelbraune Oelschicht von stark basischem Geruch ab, die von der wässerigen Schicht getrennt und mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet wurde. Das Oel liess sich unzersetzt

destillieren und ging zwischen 241—242° bei einem Barometerstande von 766.2 mm als wasserhelle, ölige Flüssigkeit über. An der Luft zieht das

γ-Phenoxypropylamin

$C_6H_5O . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$

begierig Kohlensäure an unter Bildung krystallinischer Krusten. Bei niederer Temperatur wird die Base fest; sie schmilzt indessen schon bei Zimmertemperatur.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,3755 gr Substanz ergaben 0,9868 gr CO_2 und 0,2955 gr H_2O.

Berechnet für $C_9H_{13}ON$	Gefunden
C = 71,52	71,66 pCt.
H = 8,60	8.76 pCt.

e. γ-Phenoxypropylaminchlorhydrat und Benzoylchlorid.

Aus Phenoxypropylaminchlorhydrat und Benzoylchlorid erhält man γ-Phenoxypropylbenzamid

$C_6H_5O . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH . CO . C_6H_5$,

indem man 1 gr des Chlorhydrats in Wasser löst, die berechnete Menge (1 Molekül) Benzoylchlorid hinzugiebt und nach Zusatz von etwas mehr als 2 Molekülen Natronhydrat unter Abkühlung das Ganze tüchtig durchschüttelt. Fast augenblicklich scheidet sich ein fester, krystallinischer Körper ab, der aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 118° anschiesst. Zur Umkrystallisation sind Benzol und Eisessig nicht geeignet, da dieser den Körper zu reichlich löst, jenes ihn oelförmig ausfallen lässt.

Die Analyse ergab:

0,1894 gr Substanz lieferten 0,5239 gr CO_2 und 0,1178 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N$	Gefunden
C = 75,29	75,39 pCt.
H = 6,66	6,86 pCt.

f. γ-Phenoxypropylaminchlorhydrat und Kaliumcyanat.

Phenoxypropylharnstoff

$C_6H_5O . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH CO NH_2$

entsteht, wenn man 1 gr salzsaures Phenoxypropylamin in

Wasser löst und unter Zusatz von 1 Molekül Kaliumcyanat (0,43 gr) auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft. Zieht man den Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol, in welchem das gebildete Chlorkalium unlöslich ist, aus, so krystallisirt nach genügendem Einengen der alkoholischen Lösung beim Erkalten der Harnstoff in silberweissen Blättchen vom Schmelzpunkt 114° aus.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:
0,1990 gr Substanz lieferten bei 13.5° und 750.4 mm Barometerstand 25 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2$	Gefunden
N = 14,43	14,70 pCt.

Der Harnstoff lässt sich auch aus Chloroform umkrystallisieren; in Aether, Ligroïn, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser ist er unlöslich.

g. γ-Phenoxypropylaminchlorhydrat und Natriumnitrit.

Durch Behandeln einer heissen, wässerigen Lösung des Phenoxypropylaminchlorhydrats mit einer heissen Lösung von Natriumnitrit erhielt ich den Trimethylenglykolmonophenylaether von der Formel

$$C_6H_5O . CH_2 . CH_2 . CH_2 . OH.$$

Unter lebhafter Gasentwickelung sammelte sich auf der Oberfläche ein braunes Oel von eigenthümlichem Geruch, welches mit Aether extrahiert wurde und bei 249—250° unter einem Luftdruck von 764 mm als schwach gelb gefärbte ölige Flüssigkeit unzersetzt überdestillierte.

Die Analyse ergab:
0,3352 gr Substanz lieferten 0,8724 gr CO_2 und 0,2384 gr H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2$	Gefunden
C = 71,05	70,97 pCt.
H = 7,89	7,90 pCt.

Der Alkohol ist in Wasser nicht löslich, mischt sich dagegen mit fast allen andern Lösungsmitteln. Er brennt mit stark leuchtender, russender Flamme.

h. Phenoxypropylphtalimid und Salzsäure.

Ich versuchte nun, auf dem anderen, von Gabriel vorgeschriebenen Wege, direct aus dem Phenoxypropylphtalimid das Phenoxypropylamin zu erhalten. Zu dem Zweck erhitzte ich 30 gr Phenoxypropylphtalimid mit 100 ccm rauchender Salzsäure im Einschlussrohr. Nach 4—5stündigem Erhitzen auf 180—186° liess ich das Rohr erkalten und beobachtete eine reichliche Abscheidung von Phtalsäure. Der abfiltrierte feste Teil enthielt neben Phtalsäure noch eine kleine Menge unzersetzt gebliebenen Phenoxypropylphtalimids, welch letzteres mit Ammoniak von der Phtalsäure befreit und aus Alkohol umkrystallisiert wurde, und überdies kleine Mengen eines Farbstoffes, welcher der ammoniakalischen Lösung tiefrote Färbung erteilte. Der Farbstoff ist wahrscheinlich Phenolphtaleïn. Beim Oeffnen des Rohrs war nämlich ein starker Phenolgeruch bemerkbar. Da sich aus dem Phenoxypropylphtalimid durch die Einwirkung der Salzsäure Phenol gebildet hatte, so war der Prozess vermutlich nach Gleichung

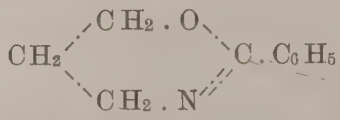
$$C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2 . CH_2 . OC_6H_5 + HCl + 2H_2O = C_6H_4(CO_2H)_2 + C_6H_5 . OH + NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . Cl$$

verlaufen, d. h. gleichzeitig γ-Chlorpropylamin zu erwarten. Um letzteres nachzuweisen, wurde die filtrierte salzsaure Lösung eingedampft und der verbliebene Rückstand zur gänzlichen Trennung von Phtalsäure mehrmals in wenig Wasser gelöst, filtriert und wieder eingedampft. Zum Schlusse blieb ein durchsichtiger, brauner Syrup zurück, der beim Erkalten erstarrte, bei kurzem Stehen an der Luft aber zerfloss. Durch Umkrystallisieren der erstarrten Masse aus wenig Amylalkohol erhielt ich ein weisses, krystallinisches Pulver, welches aber noch immer stark verunreinigt war. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen deuteten indess bereits auf γ-Chlorpropylaminchlorhydrat

$$Cl . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2, HCl$$

hin.

Zum Nachweis der γ-halogenisierten Base versuchte ich aus dem rohen Salze durch Natronlauge und Benzoylchlorid die Benzoylverbindung zu bereiten. Dieselbe liess sich indessen nur als Krystallbrei erhalten. Es gelang mir aber, diesen nach dem Vorgang von Elfeldt[1]) durch Destillation mit alkalihaltigem Wasser in Phenylpentoxazolin



zu verwandeln. In der That machte sich der eigenthümliche Geruch des letzteren deutlich bemerkbar, doch war die Quantität des Körpers sehr gering, so dass er durch die Analyse nicht festgestellt werden konnte.

Durch Pikrinsäure war in einer Lösung des γ-Chlorpropylaminchlorhydrats keine Fällung zu bewirken. Schliesslich gelang der Nachweis des γ-Chlorpropylamins auf folgende Weise. Durch Platinchlorid erhielt ich in einer möglichst concentrierten wässrigen Lösung des unreinen Chlorhydrats nach kurzem Reiben mit einem Glasstab das Chloroplatinat als dicken, gelben Niederschag, welcher zweimal aus Wasser umkrystallisiert wurde. Das so bereitete, gelbe Krystallpulver zeigte die richtige Zusammensetzung

$$(Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \; PtCl_4 .$$

Das Doppelsalz zersetzt sich bei 220°. Um nun das in diesem enthaltene, salzsaure Salz nicht zu verlieren, fällte ich aus der mit Salzsäure angesäuerten, heissen, wässrigen Lösung des Platinsalzes das Platin mittelst Schwefelwasserstoff. Nach 10—15 Minuten langem Durchleiten war alles Platin als PtS_2 gefällt. Durch Erhitzen vertrieb ich nun den überschüssigen Schwefelwasserstoff und brachte das PtS_2, nachdem es sich durch 24stündiges Stehenlassen vollständig abgesetzt hatte, auf ein Filter. Mit diesem wurde es im Platintiegel geglüht und als metall. Platin bestimmt.

---

[1]) Elfeldt, Inaugural-Dissert., Berlin 1891.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,3076 gr Substanz lieferten 0,1009 gr Pt.

Berechnet für $C_6H_{18}N_2Cl_8Pt$:	Gefunden:
Pt = 33,00.	32,80 pCt.

Das Filtrat vom Schwefelplatin, welches nunmehr reines salzsaures Salz enthielt, wurde zur Trockne eingedampft und mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt. Bei langsamem Verdampfen über Schwefelsäure schied sich das Pikrat des γ-Chlorpropylamins

$$Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2,\ OH \cdot (NO_2)_3C_6H_2$$

in gelben, nadelförmigen Krystallen ab. Diese wurden aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 139°.

Die Analyse ergab:

0,1478 gr Substanz lieferten 0,0680 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_9H_{11}O_7N_4Cl$:	Gefunden:
Cl = 11,01	11,29 pCt.

II. Verhalten des Brompropylphenylaethers gegen einige Agentien.

1. Brompropylphenylaether und Ammoniak.

Um auch die Wirkung des Ammoniaks auf Brompropylphenylaether kennen zu lernen, schloss ich 12 gr des letzteren mit 15—20 ccm 10% alkoholischem Ammoniak in ein Rohr ein und erwärmte 2—3 Stunden lang auf 100°. Der beim Erkalten erstarrte Rohrinhalt wurde zur Verjagung des Alkohols in einer Porzellanschaale auf dem Wasserbade erhitzt und zur Trockne verdampft. Dem Rückstand entzog ich durch Auslaugen mit kaltem Wasser das bromwasserstoffsaure Salz des gebildeten primären Amins, löste denselben dann in heissem Wasser und behandelte die filtrirte, heisse Lösung zur Abscheidung der freien Base mit Kalilauge. Die entstandene Oelabscheidung wurde mit Aether extrahiert und die aetherische Lösung vor der Verdampfung des Aethers filtriert. Das so erhaltene, braune Oel liess sich bei sehr hoher Temperatur — über 300° — unzersetzt destillieren und ging

als farblose, ölige Flüssigkeit von basischem Geruch über. Sie besteht aus γ-Diphenoxypropylamin.

$$\begin{matrix} C_6H_5O \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \\ C_6H_5O \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! NH$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2254 gr Substanz lieferten 0,6260 gr CO_2 und 0,1673 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{23}O_2N$:	Gefunden:
C = 75,78	75,73 pCt.
H = 8,07	8,25 pCt.

Die Menge des neben der sekundären Base auftretenden primären Amins — γ-Phenoxypropylamins — ist nicht bedeutend.

Beim Verreiben mit Salzsäure erhielt ich aus der sekundären Base ein in Wasser sehr schwer lösliches, salzsaures Salz, das aus Alkohol in weisslichen, beinahe durchsichtigen Nadeln anschoss. Schmelzpunkt 206°.

Die Analyse ergab:

0,2311 gr Substanz lieferten 0,1049 gr. Ag Cl.

Berechnet für $C_{18}H_{24}O_2NCl$:	Gefunden:
Cl = 11,04	11,25 pCt.

a. Diphenoxypropylaminchlorhydrat und Natriumnitrit.

Durch Versetzen einer heissen, wässrigen Lösung des salzsauren Diphenoxypropylamins mit einer Lösung von Natriumnitrit, trübte sich dieselbe sofort unter Abscheidung eines Oels, welches sehr bald erstarrte und aus Diphenoxypropylnitrosamin

$$\begin{matrix} C_6H_5O \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \\ C_6H_5O \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! N \,.\, NO$$

bestand.

Nach 12 stündigem Stehen war das Oel fast vollständig fest geworden. Dasselbe wurde abfiltriert und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Die in fast allen Lösungsmitteln leicht löslichen, schwach gelbgefärbten, glänzenden Krystallblättchen schmolzen bei 60—61°. Sie sind im Wasser unlöslich.

Die Analyse ergab:

0,2000 gr Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 764 mm und einer Temperatur von 22,5°. 17,75 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_3N_2$:	Gefunden:
N = 8,91	8,99 pCt.

Der Körper zeigte, mit Phenol und conc. Schwefelsäure erhitzt die Liebermann'sche Reaktion.

a. Reduktion des Nitrosamins.

Nach den Vorschriften von Fischer behandelte ich eine Lösung von 6 gr Diphenoxypropylnitrosamin in 50 ccm Alkohol mit Zinkstaub durch langsamen Zusatz von 30 gr Eisessig unter Abkühlung und häufigem Umschütteln. Als nach fünf bis sechsstündiger Dauer der Reduktion auf Zusatz von Essigsäure keine Erwärmung mehr stattfand, filtrierte ich die Flüssigkeit von dem Zinkstaub ab. In dieser musste also das essigsaure Salz des Diphenoxypropylhydrazins neben Zinkacetat enthalten sein. Die Flüssigkeit behandelte ich im Scheidetrichter wieder unter möglichster Abkühlung mit einem Ueberschusse von Alkali, wodurch sich sogleich ein Oel abschied, welches mit Aether extrahiert wurde. Bei dem Behandeln mit Alkali war jedoch ein deutlicher Ammoniakgeruch bemerkbar. Dieser Umstand machte es wahrscheinlich, dass bei der Reduktion die Nitrosogruppe abgespalten und das sekundäre Amin zurückgebildet worden sei. Die aetherische Lösung des Oels wurde bei möglichst geringer Erwärmung verdampft. Der Rückstand war eine basisch riechende, ölige Flüssigkeit, deren beim Verreiben mit Salzsäure entstehendes Chlorhydrat denselben Schmelzpunkt hatte, wie das salzsaure Salz der sekundären Base.

Die bei der der Analyse des Oeles und des Chlorhydrates gefundenen Zahlen bewiesen, dass eine Rückbildung des Diphenoxypropylamins stattgefunden hatte.

Analyse des Chlorhydrats:

0,1850 gr Substanz lieferten bei 758 mm Barometerstand und 29,5° 9,10 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{24}O_2NCl$:	Gefunden:
N = 4,35	5,28 pCt.

Analyse des basischen Oels:

0.1979 gr Substanz lieferten bei 31° und einem Barometerstand von 757,5 mm 10,25 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{23}O_2N$:	Gefunden:
N = 4,91	5,61 pCt.

Die gefundenen Zahlen würden der Theorie jedenfalls mehr entsprechen, wenn es erlaubt gewesen wäre, die freie Base durch Destillation zu reinigen. Letztere war indessen wegen der voraussichtlichen Zersetzlichkeit des erwarteten Hydrazins vermieden worden.

2. Brompropylphenylaether und Anilin.

Man erwärmt in einem Kolben 12 gr Brompropylphenylaether mit einem Ueberschuss von Anilin (etwa 15 gr) zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Sodann wird zur Verjagung des überschüssigen Anilins Wasserdampf durch das Produkt geleitet, wobei das gebildete Anilinbromhydrat in Lösung geht, während ein Oel sich abscheidet, welches von der wässrigen Schicht durch Extraktion mit Aether getrennt wird. Das nach Verdampfung des Aethers erhaltene Oel verreibt man mit Salzsäure und versetzt die heisse, wässrige Loesung des salzsauren Salzes mit Natronlauge. Hierbei scheidet sich γ-Phenoxypropylanilin.

$$C_6H_5O \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, NHC_6H_5$$

ab, das oberhalb 300° unzersetzt als braungefärbtes Oel von basischem Geruch destilliert. Nach längerem Stehen erstarrt es, schmilzt aber schon bei 32°.

Die Analyse ergab:

0,2724 gr. Substanz lieferten bei 24,5° und 758,5 mm, Barometerstand 14,9 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{17}NO$:	Gefunden:
N = 5,76	6,14 pCt.

Die Base ist löslich in Aether, Alkohol und fast allen andern Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers.

Das salzsaure Salz erhielt ich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in grauen, nadelförmigen Krystallen, welche bei 164° sinterten und bei 170° schmolzen.

Bei der Analyse ergaben 0,1943 gr Substanz 0,1009 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_{15}H_{18}ONCl$:	Gefunden:
Cl = 12,70	12,81 pCt.

Das Salz wird beim Erwärmen mit Wasser teils gelöst, teils in Salzsäure und freie Base gespalten.

3. Brompropylphenylaether und Natriummethylat.

Brompropylphenylaether wird mit einer aequivalenten Menge Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ungefähr 2—3 Stunden im Sieden erhalten. Darauf wird der Alkohol abdestilliert, der Rest mit Wasser aufgenommen, wodurch das entstandene Bromnatrium in Lösung geht, und das ausgeschiedene Oel mit Aether extrahiert. Letzteres geht bei 230—231° (764 mm) als wasserklare Flüssigkeit von aromatischem Geruch über und besteht aus Trimethylenglykolmethylphenylaether.

$$C_6H_5O \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, OCH_3 \,.$$

Die Analyse ergab:

0,2345 gr Substanz lieferten 0,6193 gr CO_2 und 0,1818 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden
C = 72,28	72,02 pCt.
H = 8,43	8,61 pCt.

4. Brompropylphenylaether und alkoholisches Kali.

Man kocht 5 gr Brompropylphenylaether mit 25 ccm einer 25procentigen alkoholischen Kalilauge 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Bromkalium scheidet sich hierbei in reichlichen Mengen ab. Nach Verjagung des Alkohols wird das Reactionsprodukt mit Wasser aufgenommen, das ausgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt und durch Destillation gereinigt. Der entstandene

Trimethylenglykolaethylphenylaether.

$$C_6H_5O \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CC_2H_5$$

geht bei 228—30° (760 mm) als wasserhelle, oelige Flüssigkeit von angenehmem Geruch über. Das alkoholische Kali hat

im vorliegenden Falle ebenso gewirkt wie Kaliumaethylat.

Analyse:

0,3579 gr Substanz lieferten 0,9650 gr CO_2 und 0,2840 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2$	Gefunden
C = 73,33	73,51 pCt.
H = 8,88	8,75 pCt.

5. Brompropylphenylaether und Cyankalium.

Das Verhalten des Brompropylphenylaethers gegen Cyankalium erschien mir deswegen von besonderem Interesse, weil die entsprechende Aethylverbindung nach Schreiber[1]) durch Cyankalium nicht in Cyanaethylphenylaether übergeht, sondern eine nicht völlig aufgeklärte Umsetzung erleidet, bei welcher unter Anderem merkwürdiger Weise der Diphenylaethylaether des Glykols entsteht.

Es ergab sich nun, dass in der Propylreihe die Reaktion normal verläuft, d. h. das Halogen gegen Cyan ausgetaucht wird.

Ich erhitzte 45 gr Brompropylphenylaether mit 34 gr Cyankalium, d. h. dem 2- 3fachen Ueberschuss, welche in 68 ccm Wasser gelöst waren, unter Zusatz von 340 ccm Alkohol 3—4 Stunden lang am Rückflusskühler. Der Inhalt des Kolbens wurde darauf durch Kochen in einer Schale v. Alkohol befreit, der Rückstand mit Wasser versetzt und d. ungelöst bleibende Oel mit Aether extrahiert. Letzteres destillirte bei 287 - 289° und einem Barometerstand von 765 mm als wasserhelle, ölige Flüssigkeit über, die nach einiger Zeit zu strahlenförmig angeordneten, weissen Nadeln erstarrte; sie wurden durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol von anhängenden Oeltröpfchen befreit.

Die neue Verbindung schmilzt bei 45—46°, löst sich leicht in den üblichen Mitteln und besteht aus

γ-Phenoxypropylcyanid (γ-Phenoxybutyronitril)

$C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CN$.

[1]) Schreiber. Inaugur. Dissert. Berlin 1891.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:
0,2251 gr Substanz ergaben bei 21,5° und einem Barometerstand von 764,5 mm 17,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{11}ON$:	Gefunden:
N=8,69	8,92 pCt.

a. Phenoxypropylcyanid und conc. Schwefelsäure.

Etwa 3 gr Phenoxypropylcyanid wurden unter Abkühlung mit 9—10 ccm conc. Schwefelsäure versetzt. Nach ungefähr 5—6stündigem Stehen wurde die Lösung mit wenig Wasser vermischt, worauf sich ein weisses Krystallpulver ausschied. Nach dem Abfiltrieren und mehrmaligen Waschen mit absolutem Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 211°. Ich hatte erwartet, aus dem Cyanid vermittelst Schwefelsäure lediglich ein Säureamid zu bekommen. Die Analysen zeigten aber, dass ausser der vermutheten Anlagerung von Wasser eine Sulfonierung des Phenylkerns stattgefunden hatte; der Körper erwies sich nämlich als

Monosulfosäure des γ-Phenoxybutyramids

$$HSO_3 . C_6H_4O . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . NH_2$$

Analyse:

I. 0,1990 gr Substanz ergaben 0,3373 gr CO_2 und 0,0929 gr H_2O.

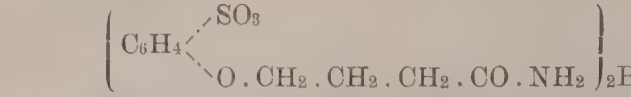
II. 0,2002 gr Substanz lieferten bei 757 mm Barometerstand und einer Temperatur von 29,5° 10,25 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_5NS$:	Gefunden: I.	II.
C = 46,33	46,23 pCt.	
H = 5,02	5,17 pCt.	
N = 5,40		5,59 pCt.

Die Sulfosäure lässt sich aus Wasser umkrystallisieren und treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. In abs. Alkohol ist sie unlöslich ebenso in Chloroform, Benzol, Ligroïn, und Schwefelkohlenstoff.

Die schwefelsäurehaltige Mutterlauge wurde in der Wärme mit Baryumcarbonat übersättigt, die Flüssigkeit von

dem gebildeten Baryumsulfat und überschüssigen Carbonat abfiltriert und eingedampft. Aus dem Rückstand erhielt ich durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser das Baryumsalz der Sulfosäure



in grossen, weissen Krystallen, die erst bei sehr hoher Temperatur verkohlen und von Alkohol nicht gelöst werden.

Die Analyse ergab:

0,2274 gr Substanz lieferten 0,0826 gr Ba SO_4.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_{10}N_2S_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 20,98	21,38 pCt.

b. Phenoxypropylcyanid und Salzsäure.

Zur Verseifung des Phenoxypropylcyanids wurden 4 gr desselben mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt; der Inhalt des Rohres bestand nun aus zwei Schichten, deren obere beim Erkalten sofort erstarrte. Sie wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ligroïn umkrystallisirt. Die so gewonnene

γ-Phenoxybuttersäure

$C_6H_5O . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$.

krystallisiert in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 60°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1956 gr Substanz lieferten 0,4805 gr CO_2 und 0,1241 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C = 66,66	66,97 pCt.
H = 6,66	6,69 pCt.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat erhielt ich das Silbersalz als weisse Gallerte, die sich sehr bald zu einem weissen Krystallpulver zusammen

zog. Es zersetzt sich bei 200° und färbt sich an der Luft dunkel:

Analyse:

0,1981 gr Substanz lieferten 0,0742 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Ag$:	Gefunden:
Ag = 37,63	37,45 pCt.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde während des Wintersemesters 1890/91 und des Sommersemesters 1891 im Berliner I. chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. W. von Hofmann meinen innigsten Dank für seine liebenswürdige Teilnahme auszusprechen.

Gleichzeitig erfülle ich eine mir angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. S. Gabriel für die wertvollen Ratschläge und die unausgesetzte Aufmerksamkeit die er meinen Untersuchungen schenkte, herzlich zu danken.

Thesen.

In der Cyanursäure ist der Sauerstoff in Form von Hydroxylgruppen vorhanden.

Prout's Hypothese ist unbegründet.

Der Amoniaksodaprocess ist nicht geeignet, das Leblank'sche Verfahren zu verdrängen.

Vita.

Natus sum ego, Carolus Julius Lohmann, in urbe quae vocatur Witten, die XII. mensis Februarii anni MDCCCLXVII. patre Augusto, quem morte mihi ereptum lugeo, matre Emma, e gente Schürmann, quam superstitem gaudeo. Fidei addictus sum evangelicae.

Puer decem annorum inter discipulos realgymnasii urbis natalis receptus, anno MDCCCLXXXVI testimonium maturitatis adeptus sum.

Deinde per novem semestria in universitatibus Bonna et Berolinensi studiis me dedi chemicis, physicis, philosophicis. Exercitationibus chemicis in laboratoriis utriusque universitatis per octo semestria interfui.

Docuerunt me viri illustrissimi: Dilthey, Friedheim, Gabriel, de Hofmann, Kekulé, Kundt, Paulsen, Rammelsberg, Tiemann, Wallach, Wichelhaus.

Quibus omnibus praeceptoribus, optime de me meritis, inprimis A. G. de Hofmann, viro praeclarissimo, adolescentium liberalissimo consiliatori praeceptorique, atque S. Gabriel, viro doctissimo, qui in dissertatione facienda summa me liberalitate et humanitate adiuvit, gratias ago maximas, semperque agam.